

⑤

⑩ BUNDESREPUBLIK DEUTSCHLAND

DEUTSCHES



PATENTAMT

DT 23 29 781 A1

⑪

Offenlegungsschrift 23 29 781

⑫

Aktenzeichen:

P 23 29 781.6-43

⑬

Anmeldetag:

12. 6. 73

⑭

Offenlegungstag:

23. 1. 75

⑮

Unionspriorität:

⑯ ⑰ ⑱ —

⑤

Bezeichnung:

Neue Azopigmente und Verfahren zu ihrer Herstellung

⑦

Anmelder:

Farbwerke Hoechst AG, vormals Meister Lucius & Brüning,
6000 Frankfurt

⑧

Erfinder:

Laubert, Günter, Dipl.-Chem. Dr., 6000 Frankfurt;
Hunger, Klaus, Dr. 6233 Kelkheim

FARBWERKE HOECHST AG. vormals Meister Lucius & Brüning

NACHGEREICHT

Aktenzeichen:

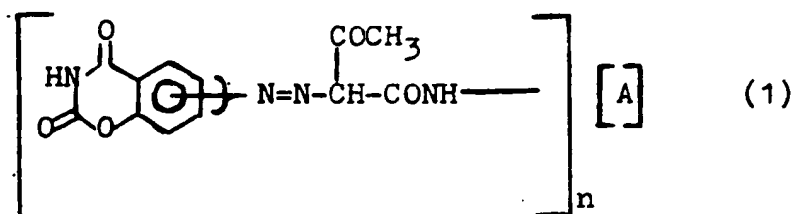
HOE 73/F 159

Datum: 7. Juni 1973

Dr. OT/Eh

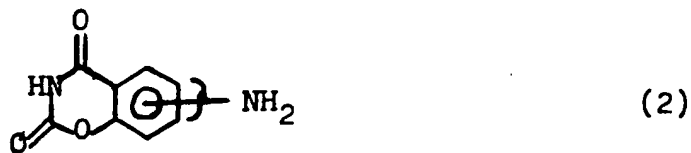
Neue Azopigmente und Verfahren zu ihrer Herstellung

Gegenstand der vorliegenden Erfindung sind neue Azopigmente der allgemeinen Formel (1)

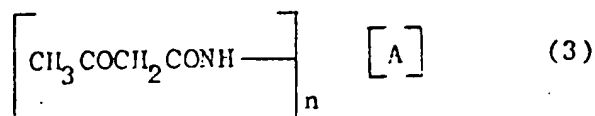


wobei n die Zahlen 1 oder 2 und A einen gegebenenfalls substituierten Rest, im Falle von N=1 vorzugsweise der Benzol-, Naphthalin- oder Benzimidazolnreihe, im Falle von n=2 vorzugsweise der Benzol- oder Diphenylreihe darstellt.

Gegenstand der Erfindung ist weiterhin ein Verfahren zur Herstellung obengenannter Farbstoffe, bei dem man diazotierte Amino-benz-oxazindione der allgemeinen Formel (2)



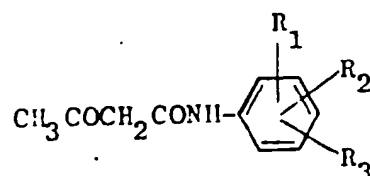
mit Kupplungskomponenten der allgemeinen Formel (3)



worin n und A die oben beschriebene Bedeutung besitzen, kuppelt. Von den verwendeten Amino-benzoxazin-dionen ist 6-Amino-1.3-benzoxazin-2.4-dion in der französischen Patentschrift 1 368 739 beschrieben, das noch unbekannte 7-Amino-1.3-benzoxazin-2.4-dion kann nach an sich bekannten Methoden, beispielsweise durch katalytische Hydrierung aus der entsprechenden Nitroverbindung (C. Wagner und D. Singer, Pharm. Zentralhalle 103, 791 (1964)) hergestellt werden.

Die als Kupplungskomponenten der allgemeinen Formel (3) eingesetzten Verbindungen sind größtenteils in der Literatur beschrieben und können nach bekannten Methoden hergestellt werden, beispielsweise durch Umsetzung eines aromatischen Mono- oder Diamins mit Diketen oder Acetessigsäuremethylester.

Als Kupplungskomponenten kommen in Frage N-Acetoacetylaminonaphthalin; N-Acetoacetylaniline der Formel



worin R_1 Wasserstoff, Chlor, Brom, Alkyl mit 1 - 4 C-Atomen, vorzugsweise Methyl und Äthyl, Alkoxy mit 1 - 4 C-Atomen, vorzugsweise Methoxy und Äthoxy, Acetyl oder Acetylamino, R_2 und R_3 Wasserstoff, Chlor, Brom, Alkyl mit 1 - 4 C-Atomen, vorzugsweise Methyl oder Äthyl oder Alkoxy mit 1 - 4 C-Atomen, vorzugsweise Methoxy oder Äthoxy bedeutet; Benzimidazolone, die in 6- und 7-Stellung durch Chlor oder Brom substituiert sein können sowie Bis-acetoacetylaminobenzole und -benzidine, die als Substituenten in den Phenylringen ein oder zwei Chlor- oder Bromatome, Methyl- oder Methoxygruppen enthalten können.

Beispiele für derartige Kupplungskomponenten sind:

N-Acetoacetylanilin
1-Acetoacetyl-amino-naphthalin
N-Acetoacetyl-2-chlor-anilin
N-Acetoacetyl-4-chlor-anilin
N-Acetoacetyl-2,4-dichlor-anilin
2-Acetoacetyl-amino-anisol
4-Acetoacetyl-amino-anisol
4-Acetoacetyl-amino-phenetol
N-Acetoacetyl-2,5-dimethoxy-anilin
N-Acetoacetyl-2,4-dimethoxy-anilin
N-Acetoacetyl-4-chlor-2,5-dimethoxy-anilin
N-Acetoacetyl-5-chlor-2,4-dimethoxy-anilin
2-Acetoacetyl-amino-toluol
4-Acetoacetyl-amino-toluol
4-Acetoacetyl-amino-1,3-xylol
4-Acetoacetyl-amino-acetylaminobenzol
2-Acetoacetyl-amino-5-chlor-toluol
2-Acetoacetyl-amino-5-acetylanisol
2-Acetoacetyl-amino-5-acetyl-amino-4-chlor-toluol
N-Acetoacetyl-amino-4-bromanilin
2-Acetoacetyl-amino-3-chlor-toluol
2-Acetoacetyl-amino-4-methyl-anisol
N-Acetoacetyl-2,5-dimethoxy-4-bromanilin
N-Acetoacetyl-2,5-diäthoxy-4-chloranilin
N-Acetoacetyl-4,5-dimethoxy-2-chloranilin
N-Acetoacetyl-2,5-dichloranilin
N-Acetoacetyl-2,4-diäthoxyanilin
N-Acetoacetyl-4-äthylanilin
N-Acetoacetyl-2,4,6-trimethylanilin
3-Acetoacetyl-4-brom-6-methylanisol
2-Acetoacetyl-amino-5-bromanisol
2-Acetoacetyl-amino-4-methylanisol
2-Acetoacetyl-amino-5-methyl-6-bromphenetol
5-Acetoacetyl-amino-benzimidazon
5-Acetoacetyl-amino-6-chlor-benzimidazon
5-Acetoacetyl-amino-7-chlor-benzimidazon

1.4-Bis-acetoacetylamino-2-brom-benzole

- 1.4-Bis-acetoacetylamino-benzol
- 1.4-Bis-acetoacetylamino-2-chlor-benzol
- 1.4-Bis-acetoacetylamino-2.5-dichlor-benzol
- 2.5-Bis-acetoacetylamino-toluol
- 2.5-Bis-acetoacetylamino-1.4-xylol
- 2.5-Bis-acetoacetylamino-anisol
- 1.4-Bis-acetoacetylamino-2.5-dimethoxy-benzol
- 2.5-Bis-acetoacetylamino-4-methoxy-toluol
- N.N'-Bis-acetoacetyl-3.3'-dichlor-benzidin
- N.N'-Bis-acetoacetyl-2.2'-dichlor-benzidin
- N.N'-Bis-acetoacetyl-3.3'-dimethoxy-benzidin
- N.N'-Bis-acetoacetyl-3.3'-dimethyl-benzidin

Die Herstellung der erfindungsgemäßen Azopigmente erfolgt nach an sich bekannten Verfahren, beispielsweise durch Kupplung der diazotierten Amino-benzoxazindione mit den Kupplungskomponenten in wäßrigem Medium, vorteilhaft in Gegenwart eines nichtionogenen, anionaktiven oder kationaktiven Dispergiermittels oder in Gegenwart eines organischen Lösungsmittels. Die Kupplungsreaktion kann auch in organischen Lösungsmitteln durchgeführt werden.

Die Diazoniumsalze der Amino-benzoxazindione zeigen in Wasser keine große Löslichkeit. Die Diazotierung kann deshalb vorteilhaft auch in einem geeigneten organischen Medium durchgeführt werden, wie beispielsweise in Eisessig, Alkoholen, Formamid, Dimethylformamid oder Dimethylsulfoxid. Die so erhaltene Lösung des Diazoniumsalzes kann dann mit der Azokomponente vereinigt werden.

Häufig ist es zweckmäßig, die so erhaltenen Azopigmente zur Erzielung der vollen Farbstärke und einer besonders günstigen Kristallstruktur einer Nachbehandlung zu unterwerfen. Beispielsweise erhitzt man zu diesem Zweck die feuchten oder getrockneten und gemahlten Pigmente in Pyridin, Dimethylformamid oder anderen organischen Lösungsmitteln wie Dimethylsulfoxid, Alkohol, Chlorbenzol, Dichlorbenzol, Eisessig, Chinolin, Glykol oder Nitrobenzol einige Zeit unter Rückfluß oder auf höhere Temperaturen unter Druck. In einigen Fällen gelingt die Uebersetzung in eine besonders günstige Kristallstruktur auch durch Erhitzen mit Wasser zum Kochen oder auf höhere Temperaturen unter Druck, gegebenenfalls unter Zusatz von Dispergiermitteln sowie ggf. unter Zusatz von organischen Lösungsmitteln, beispielsweise der vorstehend genannten Art.

Die neuen Azopigmente sind völlig wasserunlöslich und eignen sich zur Herstellung von gefärbten Lacken, Lackbildnern, Lösungen und Produkten aus Acetylcellulose, natürlichen Harzen oder Kunstharzen, wie Polymerisations- oder Kondensationsharzen, wie beispielsweise Amino- oder Phenoplasten, sowie aus Polystyrol, Polyolefinen, wie beispielsweise Polyäthylen oder Polypropylen, Polyacrylverbindungen, Polyvinylverbindungen, wie beispielsweise Polyvinylchlorid oder Polyvinylacetat, Polycestern, Gummi, Casein- oder Siliconharzen.

Die neuen Pigmente sind ferner geeignet für den Pigmentdruck auf Substraten, insbesondere Textilfasermaterialien oder anderen flächenförmigen Gebilden, wie beispielsweise Papier.

Die Pigmente können auch für andere Anwendungszwecke, z.B. in fein verteilter Form zum Färben von Kunstseide aus Viskose oder Celluloseäthern bzw. -estern, Polyamiden, Polyurethanen, Polyglykolteterephthalaten oder Polyacrylnitril in der Spinnmasse oder zum Färben von Papier verwendet werden. In den genannten Medien weisen die neuen Pigmente gute Licht-, Wetter- und Migrationsechtheiten auf. Sie sind ferner hitzebeständig, farbstark und zeigen in vielen Fällen reine Farbtöne. Gegen den Einfluß von Chemikalien, vor allem Lösungsmitteln, verdünnten Säuren und Alkalien sind sie beständig.

Die Temperaturangaben in den folgenden Beispielen beziehen sich auf Grad Celsius.

Beispiel 1

17,8 g (0,1 Mol) 7-Amino-1.3-benzoxazin-2.4-dion, 60 ml Eisessig und 27,8 ml 31%ige Salzsäure werden 1 Stunde verrührt und bei 0° mit 20 ml 5n Natriumnitritlösung diazotiert.

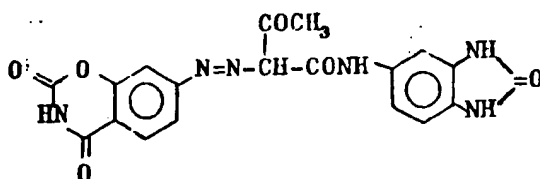
Man läßt 30 Minuten nachrühren, verdünnt mit Eiswasser, läßt weitere 90 Minuten nachrühren und klärt.

24 g (0,103 Mol) 5-Acetoacetyl-amino-benzimidazolone werden in 121 ml 2n Natronlauge und 200 ml Wasser gelöst und die Lösung geklärt. Im Kuppelgefäß werden 25,2 ml Eisessig, 50,4 ml 2n Natronlauge und 1 g eines Gemisches aus Sinarolsulfamido-essigsäuren-Natrium und Sinarol vorgelegt. Durch Eiszugabe stellt man die Temperatur auf 10° und läßt die Lösung der Kupplungskomponente zutropfen.

Anschließend läuft die Diazoniumsalzlösung langsam ein.

Nach beendeter Kupplung heizt man durch Einleiten von Dampf auf 90°, hält diese Temperatur 20 Minuten lang, saugt das Pigment ab, wäscht es mit Wasser und trocknet bei 65°. Das trockene Pigment wird gemahlen und mit 800 ml Dimethylformamid und 200 ml Wasser 30 Minuten auf 100° erhitzt, wobei ein Farbumschlag des Pigmentes von orangerot nach gelb erfolgt, bei 60° abgesaugt, gewaschen, getrocknet und gemahlen.

Das so erhaltene Pigment der Formel



besitzt hervorragende Lösungsmittlechtheit, ergibt beim Einarbeiten in Polyvinylchlorid, in einen Lack, eine Druckfarbe oder eine Spinnmasse reine, farbstarke, gelbe Färbungen von sehr guter Migrations- und Lichtechtheit.

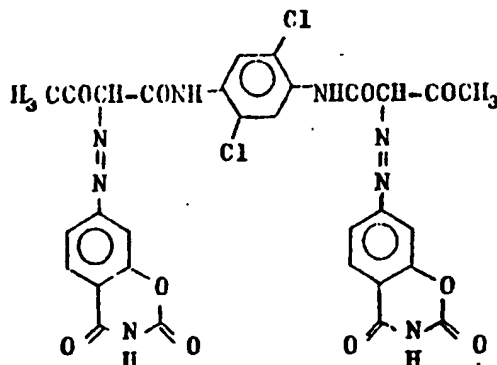
Vervendet man im obigen Beispiel statt 5-Acetoacetyl-amino-benzimidazolone die äquivalente Menge 5-Acetoacetyl-amino-7-chlor-benzimidazolone, so erhält man gleichfalls ein gelbes Pigment, das beim Einarbeiten z.B. in Polyvinylchlorid ähnlich gute Echtheitseigenschaften aufweist.

7

Beispiel 2

8,9 g 7-Amino-1.3-benzoxazin-2.4-dion werden wie in Beispiel 1 diazotiert.

8,7 g (0,252 Mol) 1.4-Di-acetoacetyl-amino-2.5-dichlor-benzol werden in 200 ml Wasser und 17 ml 33%iger Natronlauge gelöst, mit 300 ml Wasser und 1000 ml Isopropanol verdünnt, dann mit 15 ml Eisessig versetzt. Dann läßt man die geklärte Diazoniumsalzlösung bei 20° langsam zur Kupplungskomponente zulaufen, rührt 1 Stunde nach und erhitzt anschließend noch 1 Stunde unter Rückfluß. Das Pigment wird abgesaugt, mit Wasser gewaschen, getrocknet, gemahlen und noch 2 Stunden mit 350 Volumenteilen Dimethylformamid auf 100° erhitzt. Es wird erneut abgesaugt, mit Methanol und Wasser gewaschen, getrocknet und gemahlen. Der so erhaltene Pigmentfarbstoff der Formel



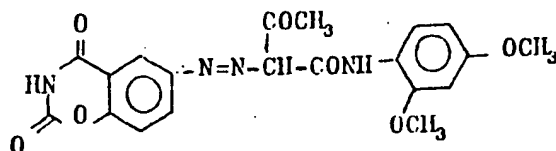
ergibt beim Einarbeiten in Polyvinylchlorid, in einen Lack, eine Druckfarbe oder eine Spinnmasse grünstichig gelbe Färbungen von sehr guter Hitzebeständigkeit und sehr guter Licht- und Migrationsechtheit.

Beispiel 3

8,9 g (0,05 Mol) 6-Amino-1.3-benzoxazin-2.4-dion, 40 ml Wasser und 40 ml 5nSalzsäure werden über Nacht verrührt und bei 0° mit 10 ml 5n Natriumnitrit diazotiert, mit Wasser auf 200 ml verdünnt und geklärt. 11,9 g (0,05 Mol) N-Acetoacetyl-2.4-dimethoxyanilin werden in 200 ml Wasser und 7,5 ml 33%iger Natronlauge gelöst, geklärt und in Gegenwart von 2,75 g Harzseife (50%ig) bei 10° mit 5,1 ml Eisessig wieder ausgefällt.

Zu dieser Suspension läßt man die Diazoniumsalzlösung langsam zutropfen, wobei man durch gleichzeitigen Zulauf von verdünnter Natronlauge den

pH-Wert bei 4,5-5 hält. Nach beendeter Kupplung erhitzt man das Reaktionsgemisch 30 Minuten auf 90°, saugt den Farbstoff heiß ab und wäscht mit Wasser. Der feuchte Preßkuchen wird mit Eisessig 1,5 Stunden gekocht, abgesaugt, mit Wasser gewaschen, getrocknet und gemahlen. Durch thermische Nachbehandlung in 25%igem wäßrigen Dimethylformamid kann die Farbstärke weiter verbessert werden. Der erhaltene Farbstoff der Formel



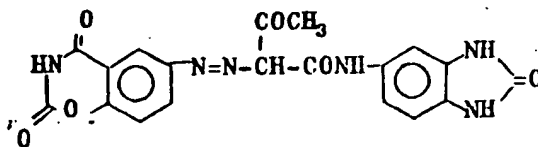
ergibt beim Einarbeiten in Polyvinylchlorid, in einen Lack, eine Druckfarbe oder Spinnmasse reine, gelbe Färbungen von guter Licht- und Migrationsechtheit.

Verwendet man im obigen Beispiel anstelle von N-Acetoacetyl-2.4-dimethoxyanilindie äquivalente Menge 2-Acetoacetyl-5-chlor-anisol, erhält man ein grünstichig gelbes Pigment mit ähnlich guten Eigenschaften.

Beispiel 4

8,9 g 6-Amino-1.3-benzoxazin-2.4-dion werden wie in Beispiel 3 diazotiert. 12,2 g (0,0525 Mol) 5-Acetoacetyl-amino-benzimidazolone werden in 17 ml 33%iger Natronlauge und 500 ml Isopropanol gelöst und geklärt. Dann stellt man mit ca. 13 ml Eisessig auf pH 5,5, läßt die Diazoniumsalzlösung langsam zulaufen und erhitzt nach beendeter Kupplung im Heizbad 30 Minuten auf 70-80°. Der Farbstoff wird abgesaugt, mit Wasser gewaschen, getrocknet und gemahlen. Nach kurzer thermischer Nachbehandlung bei 100° mit einem Dimethylformamid/Eisessig/Wassergemisch (2/1/1) wird erneut abgesaugt, mit Wasser gewaschen und getrocknet.

Der so erhaltene Farbstoff der Formel

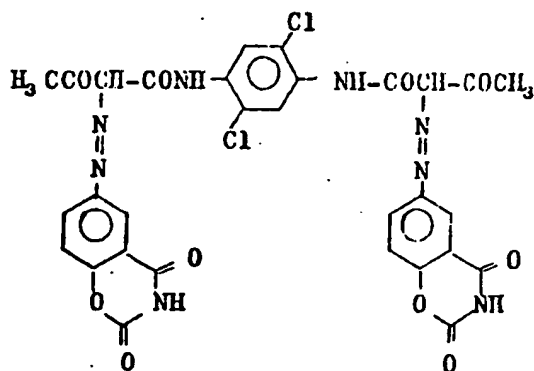


ergibt beim Einarbeiten in Polyvinylchlorid, in einen Lack, eine Druckfarbe oder eine Spinnmasse grünstichig gelbe Färbungen von ausgezeichneter Licht- und Migrationsechtheit.

Beispiel 5

8,9 g 6-Amino-1.3-benzoxazin-2.4-dion werden wie in Beispiel 3 diazotiert. 8,7 g (0,0252 Mol) 1.4-Bis-acetoacetylamino-2.5-dichlorbenzol werden in 200 ml Wasser und 17 ml 33%iger Natronlauge gelöst, geklärt, mit 280 ml Wasser und 500 ml Isopropanol verdünnt und mit 15 ml Eisessig teilweise wieder ausgefüllt. Dann läßt man die Diazoniumsalzlösung langsam zutropfen, rührt 2 Stunden nach und kocht 1 Stunde unter Rückfluß, saugt heiß ab, wäscht den Preßkuchen mit Wasser aus, teigt diesen erneut mit 500 ml Eisessig an und kocht anschließend 1 Stunde unter Rückfluß. Es wird abgesaugt, mit Wasser gewaschen, getrocknet und gemahlen. Durch 1stündige Behandlung des Farbstoffes mit Dimethylformamid bei 120° kann die Deckkraft weiter verbessert werden.

Der so erhaltene Farbstoff der Formel



ergibt beim Einarbeiten in Polyvinylchlorid, in einen Lack, eine Druckfarbe oder in eine Spinnmasse grünstichig gelbe Färbungen von sehr guter Licht- und Migrationsechtheit.

Die folgende Tabelle enthält eine Anzahl von weiteren verfahrensmäßig verwendbaren Komponenten, sowie die Farbtöne der graphischen Drucke der daraus in Substanz hergestellten Pigmente.

Diazokomponente	Kupplungskomponente	Farbton
6-Amino-1.3-benzoxazin-2.4-dion	N-Acetoacetylanilin	gelb
"	1-Acetoacetylamino-naphthalin	"
"	N-Acetoacetyl-2-chlor-anilin	grünstichig-gelt
"	N-Acetoacetyl-4-chlor-anilin	"

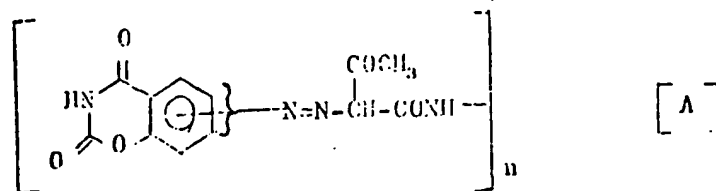
Diazokomponente	Kupplungskomponente	Farben
6-Amino-1.3-benzoxazin-2.4-dion	N-Acetoacetyl-2.4-dichlor-anilin	grünstichig - gelb
"	2-Acetoacetyl-amino-anisol	gelb
"	4-Acetoacetyl-amino-anisol	gelb
"	2-Acetoacetyl-amino-toluol	"
"	4-Acetoacetyl-amino-toluol	"
"	4-Acetoacetyl-amino-1.3-xylo	"
"	N-Acetoacetyl-4-chlor-2.5-dimethoxy-anilin	"
"	2-Acetoacetyl-amino-5-chlor-toluol	"
"	2-Acetoacetyl-amino-5-acetyl-amino-4-chlor-toluol	"
"	5-Acetoacetyl-amino-7-chlor-benzimidazol	"
"	1.4-Bis-acetoacetyl-amino-benzol	"
"	1.4-Bis-acetoacetyl-amino-2-chlor-benzol	"
"	2.5-Bis-acetoacetyl-amino-toluol	"
"	2.5-Bis-acetoacetyl-amino-1.4-xylo	rotstichig-gelb
"	2.5-Bis-acetoacetyl-amino-anisol	" "
"	2.5-Bis-acetoacetyl-amino-4-methoxy-toluol	rotstichig
"	N.N'-Bis-acetoacetyl-3.3'-dimethyl-benzidin	gelb
"	N.N'-Bisacetoacetyl-2.2'-dichlor-benzidin	gelb
"	N.N'-Bis-acetoacetyl-3.3'-dimethoxy-benzidin	gelb
7-Amino-1.3-benzoxazin-2.4-dion	2-Acetoacetyl-amino-anisol	gelb
"	4-Acetoacetyl-amino-anisol	"

2329781

Diazokomponente	Kupplungskomponente	Farbton
7-Amino-1.5.-benzoxazin- 2.4-dion	2-Acetoacetylamine-toluol	gelb
"	4-Acetoacetylamine-toluol	"
"	N-Acetoacetyl-2.4-dimethoxy- anilin	"
"	N-Acetoacetyl-2.5-dimethoxy- anilin	"
"	2-Acetoacetyl-5-chlor-anisol	grünstichig-gelb
"	N-Acetoacetyl-4-chlor- 2.5-dimethoxy-anilin	gelb
"	1.4-Bis-acetoacetylamine- benzol	"
"	1.4-Bis-acetoacetylamine- 2-chlor-benzol	"
"	1.4-Bis-acetoacetylamine- anisol	rotstichig-gelb
"	1.4-Bis-acetoacetylamine- anisol-2.5-dimethoxy-benzol	" "
"	2.5-Bis-acetoacetylamine- 1.4-xylol	" "

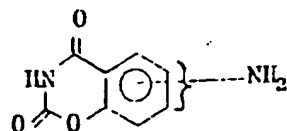
Patentansprüche:

1. Azopigmente der allgemeinen Formel



wobei n die Zahlen 1 oder 2 und A einen gegebenenfalls substituierten Rest, im Falle von n=1 vorzugsweise der Benzol-, Naphthalin- oder Benzimidazolourcihe, im Falle von n=2 vorzugsweise der Benzol- oder Diphenylreihe darstellt.

2. Verfahren zur Herstellung der unter 1) beanspruchten Pigmente, dadurch gekennzeichnet, daß man diazotierte Amino-benzoxazine der allgemeinen Formel



mit Kupplungskomponenten der allgemeinen Formel



worin A die gemäß Anspruch 1 beschriebene Bedeutung besitzt, koppelt.

3. Lacke, Lackbildner, Lösungen und Produkte aus Acetylcellulose, natürlichen Harzen oder Kunstharzen, Polystyrol, Polyolefinen, Polyacrylverbindungen, Polyvinylverbindungen, Polyester, Gummi, Casein- oder Siliconharzen, ferner Papier oder Textilfasern aus Cellulose, Celluloseäthern, Celluloseestern, Polyamiden oder Polyurethanen, die mit den in Anspruch 1 genannten Farbstoffen gefärbt oder bedruckt worden sind.
4. Verwendung der in Anspruch 1 genannten Farbstoffe zum Färben bzw. Bedrucken von Lacken, Lackbildnern, Lösungen und Produkten aus Acetylcellulose, natürlichen Harzen oder Kunstharzen, Polystyrol, Poly-

2329781

43

olefinen, Polyacrylverbindungen, Polyvinylverbindungen, Polyester, Gummi, Casein- oder Siliconharzen, ferner Papier oder Textilfasern aus Cellulose, Celluloseäthern, Celluloseestern, Polyamiden oder Polyurethanen.

COPY

BAD ORIGINAL

409884/1416

**This Page is Inserted by IFW Indexing and Scanning
Operations and is not part of the Official Record**

BEST AVAILABLE IMAGES

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images include but are not limited to the items checked:

- ☐ BLACK BORDERS
- ☐ IMAGE CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES
- ☐ FADED TEXT OR DRAWING
- ☒ BLURRED OR ILLEGIBLE TEXT OR DRAWING
- ☐ SKEWED/SLANTED IMAGES
- ☐ COLOR OR BLACK AND WHITE PHOTOGRAPHS
- ☐ GRAY SCALE DOCUMENTS
- ☐ LINES OR MARKS ON ORIGINAL DOCUMENT
- ☐ REFERENCE(S) OR EXHIBIT(S) SUBMITTED ARE POOR QUALITY
- ☐ OTHER: _____

IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.

As rescanning these documents will not correct the image problems checked, please do not report these problems to the IFW Image Problem Mailbox.